

10/507258

Rec'd PCT/PPO 10 SEP 2004
JP 03/03037
13.03.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月14日

REC'D 06 JUN 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-070932

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-070932]

出願人

Applicant(s):

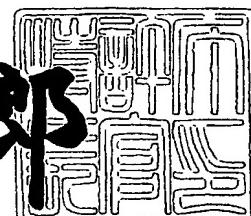
ペツツオッティ ジュセッペ
株式会社堀場製作所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3028903

【書類名】 特許願
【整理番号】 Y13-P467
【提出日】 平成14年 3月14日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 G01N 3/00
 G01N 13/00
【発明の名称】 応力測定方法および応力測定装置
【請求項の数】 13
【発明者】
【住所又は居所】 京都府京都市西京区川島五反長町 63-3-3-507
【氏名】 ペツツオッティ ジュセッペ
【特許出願人】
【識別番号】 396020800
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団
【代理人】
【識別番号】 100080034
【弁理士】
【氏名又は名称】 原 謙三
【電話番号】 06-6351-4384
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003229
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0111475
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 応力測定方法および応力測定装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料に電子線を照射する照射工程と、

上記照射工程により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分光工程
と、

試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める応力算出工程とを含むことを特徴とする応力測定方法。

【請求項 2】

さらに、上記照射工程の前に、試料に外力をかける外力印加工程を備えており

上記応力算出手段では、外力印加工程によって試料に内部応力が発生している状態の内部応力印加スペクトルと上記試料スペクトルまたは上記応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求めることを特徴とする請求項 1 記載の応力測定方法。

【請求項 3】

上記電子線照射工程では、スペクトルが既知である外部光を照射して、

上記分光工程では、外部光と試料からの発光とのスペクトルを得て、

上記応力算出工程では、上記試料スペクトルと応力印加スペクトルとのそれぞれのスペクトルの位置を外部光のスペクトルを基に補正することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の応力測定方法。

【請求項 4】

上記電子線照射工程では、スペクトルが既知である外部光を照射して、

上記分光工程では、外部光と試料からの発光とのスペクトルを得て、

上記応力算出工程では、内部応力印加スペクトルと上記試料スペクトルまたは応力印加スペクトルとのそれぞれのスペクトルの絶対位置を外部光のスペクトルを基に補正することを特徴とする請求項 2 に記載の応力測定方法。

【請求項 5】

さらに、上記応力算出工程の前に、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関を算出する相関算出工程を含むことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の応力測定方法。

【請求項 6】

上記試料には、ランタノイド系列からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素が1 ppm～10000 ppmの範囲内で含まれていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の応力測定方法。

【請求項 7】

上記ランタノイド系列は、Sm、Eu、Tb、Y、La、Er、Gdからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であることを特徴とする請求項6記載の応力測定方法。

【請求項 8】

電子線を試料に照射する電子線照射手段と、
電子線照射手段により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分光手段と、

試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を算出する応力算出手段とを備えることを特徴とする応力測定装置。

【請求項 9】

さらに、試料に外力を印加する外力印加手段を備えていることを特徴とする請求項8記載の応力測定装置。

【請求項 10】

さらに、スペクトルが既知である外部光を照射する外部光照射手段を備えていることを特徴とする請求項8または9記載の応力測定装置。

【請求項 11】

さらに、上記試料の測定個所を可視化する可視化手段を備えていることを特徴とする請求項8、9または10記載の応力測定装置。

【請求項 12】

上記電子線照射手段から照射する電子線のビームスポット径が100nm以下であることを特徴とする請求項8ないし11のいずれか1項に記載の応力測定装置。

【請求項13】

上記電子線照射手段が走査型電子顕微鏡であることを特徴とする請求項8ないし12のいずれか1項に記載の応力測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エレクトロルミネッセンス、すなわち、電子線を試料に照射して、試料からの発光現象を用いて、試料の応力測定を行う応力測定方法および応力測定装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ラマン分光法等のフォトルミネッセンスを用いた応力測定方法および応力測定装置が知られている。上記フォトルミネッセンスを用いた分光法、すなわち、フォトルミネッセンス分光法は、通常、 μm 単位の分解能で、弾性材における応力等の測定に用いられている。

【0003】

そして、ラマン分光法を用いた応力測定方法および応力測定装置としては、具体的には、例えば、特開平7-19969号公報、特開平6-347343号公報、特開平8-5471号公報に開示されている。

【0004】

上記各公報には、レーザ光源とレーザ光を被応力測定物表面にスポット状に絞るための対物レンズと散乱光を分光計に導くためのハーフミラーと分光器とを備えた応力測定方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記ラマン分光法を用いた応力測定は、位置分解能が悪いとい

う問題点がある。

【0006】

すなわち、上記ラマン分光法を用いた応力測定方法では、試料に光を照射する際のレーザ光のビームスポット径を小さくするには限界がある。例えば、一般的なラマン分光法を用いた応力測定方法の位置分解能は、 $1 \mu\text{m}$ 程度であり、近接場光を用いた場合でも、 200 nm 程度である。

【0007】

近年、ナノレベルで原子・分子が配置されている微細な構造を有するナノチューブやナノコイル等の新物質が製造されている。このような、新物質の繰り返し単位の大きさは、 200 nm 以下のものが大部分であり、新物質のナノレベル（例えば、数 nm 程度）での応力を測定する場合、従来のラマン分光法を用いた応力測定方法では、ビームスポット径を小さくすることができず、位置分解能が悪いため、局所部分（ナノレベル）での応力を測定することができない。

【0008】

従って、位置分解能のより高い応力測定方法および応力測定装置が望まれている。

【0009】

本発明の目的は、従来よりも、位置分解能のより高い応力測定方法および応力測定装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の応力測定方法は、上記の課題を解決するために、試料に外力をかける外力印加工程と、試料に電子線を照射する照射工程と、この照射工程により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分光工程と、試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める応力算出工程とを含むことを特徴としている。

【0011】

また、本発明の応力測定方法は、さらに、上記照射工程の前に、試料に外力を

かける外力印加工程を含み、上記応力算出手段では、外力印加工程によって試料に内部応力が発生している状態の内部応力印加スペクトルと上記試料スペクトルまたは上記応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める構成が好ましい。

【0012】

本発明の応力測定方法により測定する「応力」とは、内部応力および／または残留応力を示す。

【0013】

上記試料スペクトルとは、試料に残留応力が存在していない状態のスペクトルを示す。また、応力印加スペクトルとは、試料に残留応力が存在している状態のスペクトルを示す。また、内部応力印加スペクトルとは、試料に外力をかけた状態のスペクトルを示す。また、「外力」とは、試料の外部からかけるエネルギー(力・熱等)、換言すると外部応力を示している。

【0014】

試料に対して、ある特定の波長の電子線を照射することにより、例えば、最高被占準位(HOMO)と最低空準位(LUMO)との間のような、電子のエネルギー準位間で電子が励起される。そして、励起された電子が基底状態に戻る際に光(蛍光を含む)を放出する。この放出された発光は、試料の構造的および分析的情報を含んでいる。

【0015】

試料に応力が存在する場合には、試料スペクトルと応力印加スペクトルとを比べると、スペクトルの位置がシフト(スペクトルシフト)することになる。具体的には、試料に外力を印加することにより、試料を構成している原子間距離(イオン間距離)が変化する。これにより、外力を受けている原子(イオン)の電子状態が変化することとなり、電子のエネルギー状態が変化することになる。従って、外力を受けている状態の試料と外力を受けていない状態の試料とではスペクトルの位置が異なることとなり、応力印加スペクトルは、試料スペクトルと比べてスペクトルがシフトすることとなる。例えば、試料に圧縮力が働くとスペクトルは低波数側にシフトすることとなり、試料に引っ張り応力が働くとスペクトル

は高波数側にシフトすることとなる。なお、「スペクトルシフト」とは、試料スペクトルの位置に対する応力印加スペクトルの位置がシフトすることによる、それぞれのスペクトル位置の差のことである。

【0016】

また、例えば、ガラス等の非晶性物質の場合、この物質に熱（外力）を加えて溶融した後、急激に冷却すると、熱膨張率の違いによってひずみが生じる。このひずみは、通常、解消されることなく物質内に残ることとなる。この内部ひずみが存在していることは残留応力が存在していることを意味する。そして、上記残留応力が存在している場所と、残留応力の存在していない場所との間にもスペクトルシフトが生じる。

【0017】

従って、試料にかかる応力を測定する場合には、応力印加スペクトルと試料スペクトルとの位置の差（スペクトルシフト）から求めることができる。また、特に、試料に外力（力・熱）がかけることにより発生する内部応力の大きさは、内部応力印加スペクトルと応力印加スペクトルまたは試料スペクトルとのスペクトルシフトから求めることができる。なお、内部応力印加スペクトルと応力印加スペクトルとから内部応力を求める場合、両者のスペクトルには、同じ大きさの残留応力が存在している必要がある。また、内部応力印加スペクトルと試料スペクトルとから内部応力を求める場合、試料に残留応力の存在していない状態で内部応力印加スペクトルを測定する必要がある。

【0018】

上記の構成によれば、本発明にかかる応力測定方法では、試料に電子線を照射することにより発生した光を用いて応力を測定している。具体的には、試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を算出するようになっている（残留応力を測定する場合）。

【0019】

また、上記外力印加工程により、試料に内部応力が発生している状態の内部応力印加スペクトルと上記応力印加スペクトルまたは試料スペクトルとの差から応

力を算出するようになっている（内部応力を測定する場合）。

【0020】

上記電子線は、例えば、従来の応力測定に用いられてきたレーザ光と比べて、波長が短いため、ビームスポット径（ビームスポットの直径）を小さくすることができます。従って、試料に電子線を照射することにより発生した光を用いて応力を測定する構成（エレクトロルミネッセンス分光法）は、従来の光を照射することにより発生した光を用いる構成（フォトルミネッセンス分光法）と比べて、位置分解能（空間分解能）の優れた応力測定を行うことができる。具体的には、電子線を用いた場合、ビームスポット径を、100 nm以下、より好ましくは10 nm以下、さらに好ましくは2 nm以下、最も好ましくは0.13 nm程度まで小さくすることができるので、従来と比べて、位置分解能が著しく高い応力を測定することができる。

【0021】

これにより、高位置分解能（数nm単位）の応力測定が可能となるので、従来の応力測定方法では応力の測定ができなかった、例えば、カーボンナノチューブやマイクロマシーン等の微細部分に関して原子・分子レベルでの応力解析が可能となる。また、算出された応力を基に、試料の構造を推定することもできる。

【0022】

また、電子線を試料に照射することにより得られる発光を利用して応力を測定する構成は、従来のレーザ光を照射する構成に比べて、実験的に証明されたとおり、スペクトルシフトを大きくすることができる。従って、スペクトルシフトをより精度よく測定することができるので、分解能の高い応力測定を行うことができる。なお、上記分解能とは、応力測定の精度を表す。

【0023】

本発明の応力測定方法は、上記電子線照射工程では、スペクトルが既知である外部光を照射して、上記分光工程では、外部光と試料からの発光とのスペクトルを得て、上記応力算出工程では、上記試料スペクトルと応力印加スペクトルとのそれぞれのスペクトルの位置を外部光のスペクトルを基に補正する構成がより好ましい。

【0024】

また、本発明の応力測定方法は、上記電子線照射工程では、スペクトルが既知である外部光を照射して、上記分光工程では、外部光と試料からの発光とのスペクトルを得て、上記応力算出工程では、応力印加スペクトルと上記試料スペクトルまたは応力印加スペクトルとのそれぞれのスペクトルの位置を外部光のスペクトルを基に補正する構成がより好ましい。

【0025】

上記外部光とは、試料からの発光とは無関係の光であり、かつ、スペクトルが既知である光を示す。上記構成によれば、試料スペクトルと応力印加スペクトルとのそれぞれのスペクトルの位置を、外部光のスペクトルに基づいて補正するようになっている。具体的には、それぞれのスペクトルを得る際に、外部光も併せて分光する。そして、試料スペクトルと応力印加スペクトルとのスペクトルシフトを算出する際に、両者のスペクトルに含まれている外部光のスペクトルの位置を一致させることにより、測定環境に起因する誤差を最小限に止めることができ、より正確なスペクトルシフトを算出することができる。また、異なる測定機器を用いて測定されたスペクトル同士を比較することもできる。なお、応力印加スペクトルと上記試料スペクトルまたは応力印加スペクトルとの場合にも同様である。

【0026】

本発明の応力測定方法は、さらに、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関を算出する相関算出工程を含む構成がより好ましい。

【0027】

試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との間には相関がある。具体的には、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との間には、外力が数GPa程度までは、一次関数（比例）の関係にある。この相関を用いることにより、試料にかかっている応力（内部応力、残留応力）を算出することができる。具体的には、例えば、試料の残留応力を測定する場合、試料に残留応力の存在している状態のスペクトルを測定し、残留応力を取り除いた状態の上記試料のスペクトルを測定して、両者のスペクトルの差（ピークシフト）を測定する。そ

して、このピークシフトを上記相関に当てはめることにより、上記試料に残っている残留応力を算出することができる。

【0028】

上記の構成によれば、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関を算出する相関算出工程を含むことにより、試料の外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関とが分かっていない場合でも、試料にかかる応力（内部応力、残留応力）を算出することができる。

【0029】

本発明の応力測定方法は、上記試料には、ランタノイド系列からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素が1 ppm～10000 ppmの範囲内で含まれる構成がより好ましい。

【0030】

電子線を照射することによる試料からの発光が得られない場合には、応力を測定することができない。従って、試料からの発光が得られない場合には、試料に、発光物質（蛍光物質）を含ませる（ドープする）必要がある。

【0031】

ランタノイド系列とは、電子配置上、4f電子が順次充たされていく遷移元素のことである。このランタノイド系列は、4f-4f遷移が起こりやすい発光物質である。そして、ランタノイド系列の元素を試料に含ませることにより、ランタノイド系列特有の発光を得ることができる。上記の構成によれば、試料に1 ppm～10000 ppmの範囲内のランタノイド系列が含まれていることにより、例えば、光（蛍光）を発しない試料の場合でも、上記ランタノイド系列からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を試料にドープさせることにより、このランタノイド系列の4f-4f遷移により発生する光を測定することができる。応力を測定することができる。

【0032】

また、ランタノイド系列は非常に微量でもはっきりとしたスペクトルを得ることができるので、試料に非常に微量の割合（1 ppm～10000 ppmの範囲内、より好ましくは50 ppm～10000 ppmの範囲内、さらに好ましくは

100 ppm～10000 ppmの範囲内)で含有させればよい。従って、試料の特性(物性)を何ら変化させることなく応力を測定することができる。

【0033】

本発明の応力測定方法は、上記ランタノイド系列が、Sm、Eu、Tb、Y、La、Er、Gdからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素である構成がより好ましい。

【0034】

上記の構成によれば、Sm、Eu、Tb、Y、La、ErおよびGdは、ランタノイド系列の他の元素に比べてより発光効率が高いので、試料に添加する量をより少なくすることができる。従って、試料の物性をより変化させることなく、応力を測定することができる。

【0035】

本発明の応力測定装置は、上記の課題を解決するために、電子線を試料に照射する電子線照射手段と、電子線照射手段により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分光手段と、試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を算出する応力算出手段とを備えることを特徴としている。

【0036】

上記電子線照射手段とは、試料に電子線を照射するものであり、例えば、電子顕微鏡が挙げられる。なお、上記電子線照射手段には、電子線のスポットを小さくするための、コンデンサーレンズ等も含むこととする。

【0037】

また、上記分光手段とは、電子線が試料に照射されることにより発生する光を検出器により検出して、検出された光を分光器により単色光に分離することによりスペクトルを得るものである。上記検出器としては、具体的には、光電子増倍管(PMT)等が挙げられる。また、上記分光器としては、具体的には、モノクロメーター等が挙げられる。

【0038】

また、上記応力算出手段とは、試料に外力が印加されていない状態の試料スペ

クトルと試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとの差（スペクトルシフト）を解析して、応力を算出するものである。上記応力算出手段は、具体的には、得られたスペクトルを所定の関数を用いてフィッティングすることにより規格化して、この規格化されたスペクトルから、応力が存在していない状態のスペクトルと応力が存在している状態のスペクトルとのスペクトルシフトを算出して、応力を求めるプログラムを含むものである。なお、上記応力が存在している状態と応力が存在していない状態とは、測定する応力（内部応力・残留応力）によって異なる。具体的には、例えば、内部応力を測定する場合には、内部応力が存在している状態の内部応力印加スペクトルと内部応力が存在していない状態の試料スペクトルまたは応力印加スペクトルとのスペクトルシフトを算出している。また、残留応力を測定する場合には、残留応力が存在している状態の応力印加スペクトルと残留応力が存在していない状態の試料スペクトルとのスペクトルシフトを算出している。従って、例えば、残留応力を測定する場合、試料スペクトルと応力印加スペクトルとには同じ大きさの内部応力が存在していてもよく、また、内部応力を測定する場合には、試料スペクトルと応力印加スペクトルとに同じ大きさの残留応力が存在していてもよい。

【0039】

上記の構成によれば、試料に電子線を照射して、試料からの発光に基づいて応力を測定するようになっている。電子線は、従来のレーザ光を試料に照射する構成に比べて、ビームスポット径を小さくすることができる。

【0040】

従って、試料に電子線を照射することにより発生した光を用いて応力を測定する構成は、従来のレーザ光を照射することにより発生した光を用いる構成と比べて、位置分解能の優れた応力測定を行うことができる。具体的には、電子線を用いた場合、ビームスポット径を、100 nm以下、より好ましくは10 nm以下、さらに好ましくは2 nm以下、最も好ましくは0.13 nm程度まで小さくすることができるので、従来と比べて、位置分解能が著しく高い応力を測定することができる。従って、従来の応力測定装置に比べて、位置分解能の高い応力測定装置を提供することができる。

【0041】

本発明の応力測定装置は、さらに、試料に外力を印加する外力印加手段を備えている構成がより好ましい。

【0042】

上記外力印加手段とは、試料に外力をかけるものである。上記外力印加手段としては、具体的には、治具等が挙げられる。上記治具は、試料に、圧縮や引っ張り、曲げ等の外力をかけることができる。また、上記治具は、外力の大きさを連続的に変化させることができる。なお、試料に残留応力を発生させるための加熱・急冷却装置等も外力印加手段に含むものとする。

【0043】

上記の構成によれば、外力印加手段を備えていることにより、試料に外力をかけた状態で発生する内部応力を測定することができる。また、外力の大きさを連続的に変えることができるので、試料にかかった内部応力の変化を測定することが可能となる。

【0044】

また、試料にかかる応力を外力の変化とともに測定することができるので例えば、高分子物質の分子再配列等を観察することができる。また、外力の印加量を記録することにより、外力に対するスペクトルシフトの相関を求めることができる。

【0045】

本発明の応力測定装置は、さらに、スペクトルが既知である外部光を照射する外部光照射手段を備えている構成がより好ましい。

【0046】

上記外部光照射手段とは、例えば、ある特定の波長の光を放出するものであり、より詳細には、ハロゲン電球（ネオン電球）等である。上記ハロゲン電球はある特定の波長の光を放出するため、応力測定の際に、すなわち、試料に電子線を照射して得られる発光を分光する際に、ハロゲン電球からの光も併せて分光しておくことにより、得られるスペクトルには基準となるピークを含むこととなる。この基準となるスペクトルのピークを基に、それぞれのスペクトル（試料スペク

トル、応力印加スペクトルおよび内部応力印加スペクトル)の補正を行うことにより、常に、正確な応力を測定することができる。特に、応力を試料の面方向に沿って測定して、応力分布を表示する応力マッピングの際には、常に基準点により補正することができる。

【0047】

本発明の応力測定装置は、さらに、上記試料の測定個所を可視化する可視化手段を備えている構成がより好ましい。

【0048】

上記可視化手段とは、測定個所の位置を特定化して、かつ、応力を測定する測定個所を、例えば、C R T等に表示させることができるものである。具体的には、光学顕微鏡や電子顕微鏡等が挙げられる。

【0049】

上記の構成によれば、可視化手段を備えているので、試料の測定したい個所を精度よく示すことができる。これにより、例えば、同じ場所の応力を測定する際に効率よく応力測定を行うことができる。

【0050】

本発明の応力測定装置は、上記電子線照射手段から照射する電子線のビームスポット径が100nm以下である構成がより好ましい。

【0051】

上記の構成によれば、ビームスポット径を100nm以下、より好ましくは、10nm以下、さらに好ましくは、2nm以下、最も好ましくは0.13nm程度とすることにより、従来のレーザ光を用いて応力測定する構成に比べて、より一層、位置分解能の高い応力測定を行うことができる。

【0052】

本発明の応力測定装置は、上記電子線照射手段が走査型電子顕微鏡である構成がより好ましい。

【0053】

走査型電子顕微鏡は、既に市販されており、この走査型電子顕微鏡を用いることにより容易に応力測定装置を実現させることができる。

【0054】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態について図1ないし図5に基づいて説明すれば、以下の通りである。

【0055】

本実施の形態で測定する応力とは、内部応力および／または残留応力を示す。

【0056】

なお、以下の説明では、試料スペクトルとは、試料に残留応力が存在していない状態のスペクトルを示す。また、応力印加スペクトルとは、試料に残留応力が存在している状態のスペクトルを示す。また、内部応力印加スペクトルとは、試料に外力をかけた状態のスペクトルを示す。また、「外力」とは、試料の外部からかけるエネルギー（力・熱等）、換言すると外部応力を示している。

【0057】

上記内部応力とは、試料に外部からの力や熱（外力）をかけている状態で試料に発生する応力である。試料が、例えば、特殊な形状や、構造が一定ではないガラスなどの非晶性物質等の場合、試料にかけられた外力と外力によって試料に発生する内部応力とは必ずしも一致しない。また、所定の外力をかけた場合でも、試料には一様に外力がかからないため、試料の場所によって内部応力の値は異なっている。

【0058】

上記残留応力とは、試料に外部から力や熱をかけていない状態でも、試料の内部に存在している応力である。具体的には、例えば、多結晶体が外力によって弾性的に変形されてひずみが生じ、外力が除去された後も多結晶体内部に残存する応力のことである。また、例えば、ガラス等の非晶性物質の場合、この物質に熱を加えて溶融した後、急激に冷却すると、熱膨張率の違いによって残留応力が生じる。

【0059】

本実施の形態にかかる応力測定装置は、電子線を試料に照射する電子線照射手段と、電子線照射手段により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分

光手段と、試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を算出する応力算出手段とを備える構成である。

【0060】

(測定試料)

まず、本実施の形態にかかる応力測定装置において、測定する試料について説明する。

【0061】

本発明の応力測定方法では、試料に電子線を照射することによる、試料からの発光を用いて応力を測定している。従って、本発明の応力測定方法を用いて応力を測定する場合には、電子線を照射することにより試料からの発光が得られる必要がある。

【0062】

測定する試料としては、電子線を照射することによって自ら光（蛍光を含む）を発する物質が好ましい。上記電子線を照射することにより自ら発光する物質としては、例えば、ルビー（主成分；酸化アルミニウム）中のCr³⁺による発光等が挙げられる。しかし、電子線を照射しても自ら発光しない物質を試料として応力を測定する場合には、ランタノイド系列からなる群より選ばれる1種類以上の元素（以下、発光物質と称する）を試料に含ませる、すなわち、試料に上記発光物質をドープすればよい。これにより、上記発光物質からの発光を用いて応力を測定することができる。従って、測定する試料としては、特に限定されるものではない。

【0063】

上記ランタノイド系列の元素（以下、ランタノイド元素と称する）は、電子線を照射することにより、4f-4f遷移が起こりやすい。このため、測定する試料が自ら光を発しなくても、ランタノイド元素をドープすることにより、ランタノイド元素の発光を測定することで、応力を測定することができる。

【0064】

また、試料にランタノイド元素をドープする場合、上記ランタノイド系列のう

ち、特に、Sm、Eu、Tb、Y、La、Er、Gdからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素をドープさせることができが好ましい。上記Sm、Eu、Tb、Y、La、Er、Gdは、他のランタノイド系列の元素に比べてより発光効率が高いので、試料に添加する量をより少なくすることができる。従って、試料の物性をより変化させることなく、応力を測定することができる。

【0065】

上記試料にランタノイド元素をドープさせる場合、その割合は、試料に対して、1~10000 ppmの範囲内（より好ましくは50~10000 ppmの範囲内、さらに好ましくは100~10000 ppmの範囲内）が好ましい。ランタノイド元素を試料にドープさせる割合を上記範囲内とすることにより、試料からの発光を十分に検出することができる。また、ドープさせる割合が上記範囲内であれば、試料に含まれるランタノイド元素は、非常に少ないので、試料の特性を何ら変化させることができない。

【0066】

(応力測定装置)

次に、本実施の形態にかかる応力測定装置について説明する。

【0067】

本実施の形態にかかる応力測定装置は、図1に示すように、電子線照射手段1（電子銃11）、集光手段2（楕円ミラー12、光ファイバー13、光ファイバー制御装置14）、分光手段3（モノクロメーター15、モノクロメーター制御装置16、光電子増倍管17）、応力算出手段4（制御部18、スペクトルフィッティング手段19、応力マップ作成手段20）、試料台5、冷却装置6および温度制御装置7を備えている。

【0068】

また、内部応力を測定する場合には、外力印加手段（図示しない）を備えている。上記外力印加手段とは、試料に外力を印加するものである。より具体的には、外力印加手段は、試料の表面に外力を与えることにより、試料内部に内部応力を発生させるものである。この外力印加手段は、例えば、図2に示すように、マイクロメーター21、ロードセル22、試料載置台23、外力記録計24等で構

成されている。ここで、試料に外力を印加する方法について説明する。試料を試料載置台23に載置してマイクロメーター21を回転させると、試料に外力が印加される。このとき、試料への外力の印加量は、ロードセル22によって、電気信号に変化される。そして、該電気信号は、外力記録計24に記録されるようになっている。以上のように試料にかかる外力の大きさを測定することができる。

【0069】

上記電子線照射手段1とは、試料に電子線を照射するものであり、例えば、電子銃11が挙げられる。なお、上記電子線照射手段1には、電子線のビームスポット径を小さくするための、コンデンサーレンズ等を含むこととする。従って電子線照射手段1は、電子銃11、コンデンサーレンズ等により構成されている。また、電子線照射手段1として、電子顕微鏡、より詳細には走査型電子顕微鏡を用いることもできる。

【0070】

上記電子銃11とは、電子線を放出するものであり、熱フィラメント等により電子を放出するようになっている。上記電子銃11としては、熱フィラメント電界解放型電子銃を用いることが好ましい。

【0071】

上記集光手段2とは、試料に電子線を照射することにより発生した光を集光するものである。上記集光手段2は、楕円ミラー12、光ファイバー13、光ファイバー制御装置14等により構成されている。上記各部材については、公知であり、詳細な説明は省略する。

【0072】

楕円ミラー12は、試料に電子線を照射することにより発生した光を集光するために用いられる。上記楕円ミラー12は、電子線照射手段1と試料台5との間に設けられており、かつ、電子線の照射を妨げないように配置されている。

【0073】

光ファイバー13および光ファイバー制御装置14は、上記楕円ミラー12によって、集光された光を損失せることなく、後述する分光手段3に導くために用いられている。

【0074】

上記分光手段3とは、集光手段2により集光された光を検出器により検出して、検出された光を分光器により単色光に分離するものである。上記検出器としては、具体的には、光電子増倍管17(PMT)等が挙げられる。また、上記分光器としては、具体的には、モノクロメーター15等が挙げられる。

【0075】

上記光電子増倍管17は、上記集光手段2によって、集光されてきた光を增幅するものである。試料からの発光は非常に小さいため、分光するためには発光を増幅する必要がある。

【0076】

モノクロメーター15およびモノクロメーター制御装置16は、光電子増倍管17で増幅された光を単色光に分離する。

【0077】

上記応力算出手段4とは、試料スペクトルと応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を算出するものである。具体的には、上記応力算出手段4は、残留応力の存在している試料の応力印加スペクトルと残留応力の存在していない試料スペクトルとのスペクトルシフトから残留応力を算出するものである。また、上記応力算出手段4は、内部応力の存在している試料の内部応力印加スペクトルと内部応力の存在していない試料スペクトルとのスペクトルシフトから内部応力を算出するものもある。上記応力算出手段4としては、具体的には、例えば、試料に残留応力(または、内部応力)の存在している状態の応力印加スペクトル(内部応力印加スペクトル)と残留応力(または、内部応力)の存在していない状態の試料スペクトルとをそれぞれ、所定の関数を用いてフィッティングすることにより規格化する。そして、規格化されたスペクトルからスペクトルシフトを算出して、応力を算出するプログラムを含むものである。

【0078】

また、上記応力算出手段4は、所定の外力に対するスペクトルシフトの相関を求める事もできる。スペクトルシフトは、試料の種類等によって変化する。つまり、測定する試料の試料が異なると、試料にかけた外力とこの外力によるピー

クシフトとの相関は異なる。従って、試料にかけた外力とこの外力によるピークシフトとの相関が分かっていない場合には、外力の大きさとスペクトルシフトとの相関を調べる必要がある。上記応力算出手段4により上記相関を求める方法としては、外力印加手段により一定の外力をかけて、そのときに得られたスペクトルシフトを記録する。そして、外力の大きさを変化させて上記操作を繰り返すことにより、外力の大きさとスペクトルシフトとの相関を得ればよい。

【0079】

試料台5は試料を載置するために用いられる。この試料台5は、温度制御装置7によって、試料の温度を一定に保つことができる。具体的には、例えば、試料の温度が高くなった場合には、冷却装置6により液体窒素または液体ヘリウム等の冷却媒体が試料台5に供給されて試料台5が冷却される。これにより、試料を冷却するようになっている。例えば、生体高分子等の有機物の試料によっては、温度によって原子配置や分子構造が変化するものがある。このような試料を用いる場合、電子線を試料に照射することにより試料の温度が変わると、正確な応力を測定することができない場合がある。従って、試料の温度を一定にすることにより、より正確に応力を測定することができる。

【0080】

また、2次元の方向、すなわち、試料の応力測定を試料の面方向で行う場合には、試料台5は、自動可変x-yステージとなっていてもよい。つまり、試料台5を試料の面方向に移動させることにより、試料の2次元的な応力測定（応力マッピング）を行ってもよい。また、電子線照射手段1から照射する電子線の照射角を変動させることにより、応力マッピングを行ってもよい。応力マッピングについては後述する。

【0081】

また、本実施の形態にかかる応力測定装置には、さらに、スペクトルが既知である外部光を照射する外部光照射手段を備えていることが好ましい。

【0082】

上記外部光照射手段とは、例えば、ある特定の波長の光を放出するものであり、より詳細には、ハロゲン電球（ネオン電球）等である。上記ハロゲン電球はあ

る特定の波長の光を放出するため、応力測定の際に、すなわち、試料に電子線を照射して得られる発光を分光する際に、ハロゲン電球からの光も併せて分光しておくことにより、得られるスペクトルには基準となるピークを含むこととなる。この基準となるスペクトルのピークを基に、それぞれのスペクトル（試料スペクトル、応力印加スペクトルおよび内部印加スペクトル）の補正を行うことにより、常に、正確な応力を測定することができる。

【0083】

具体的には、それぞれのスペクトルを得る際に、外部光も併せて分光する。そして、例えば、試料スペクトルと応力印加スペクトルとのスペクトルシフトを算出する際に、両者のスペクトルに含まれている外部光のスペクトルの位置を一致させることにより、測定環境に起因する誤差を最小限に止めることができ、より正確なスペクトルシフトを算出することができる。また、異なる測定機器を用いて測定されたスペクトル同士を比較することもできる。

【0084】

(応力測定方法)

本実施の形態にかかる応力測定方法は、試料に電子線を照射する照射工程と、この照射工程により、試料からの発光を集光する集光工程と、上記集光工程により集光された光を分光してスペクトルを得る分光工程と、試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める応力算出工程とを含む方法である。

【0085】

また、本実施の形態にかかる応力測定方法は、さらに、上記照射工程の前に、試料に外力をかける外力印加工程を備えており、上記応力算出手段では、外力印加工程によって試料に内部応力が発生している状態の内部応力印加スペクトルと上記試料スペクトルまたは上記応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める方法が好ましい。

【0086】

電子線照射工程では、電子ビームを試料に照射する。そして、試料に電子線が

照射することにより、試料からの発光を得る。具体的には、試料に特定の波長をもった電子線を試料に照射することにより、試料の特定の電子の、電子状態が励起されて、その励起状態が基底状態に戻る際に光が発生する。試料に照射される電子ビームのビームスポット径は、応力を測定する場所、試料の種類等により適宜変更すればよい。本発明では、ビームスポット径を100nm以下、より好ましくは10nm以下、さらに好ましくは1.5nm以下、特に好ましくは0.13nm程度まで絞ることができる。上記ビームスポット径を100nm以下とすることにより、図3、図4に示すように、従来のレーザ光を試料に照射する構成に比べて、ビームスポット径を著しく小さくすることができる。具体的には、従来のレーザ光を試料に照射する構成では、ビームスポット径は、1μm程度、近接場光を用いた場合でも200nm程度であるが、本発明では、上記のようにビームスポット径を100nm以下（図4では30nm）にすることができる。

【0087】

集光工程では、上記電子線照射工程により、発生した光を梢円ミラー12により集光する。集光された光は、光ファイバー13を通ってモノクロメーター15および光電子増倍管17に伝えられる。

【0088】

分光工程では、光電子増倍管17に伝えられた光が光電子増倍管17内で增幅されてモノクロメーター15に伝えられる。そしてモノクロメーター15では、增幅された光を分光して、スペクトルを得る。そして、モノクロメーター15に直接伝えられた光は、正確に周波数が測定され、ピークシフトを決めることができる。

【0089】

次に応力算出工程について説明する。この応力算出工程では、残留応力を測定する場合、試料に残留応力が存在していない状態の試料スペクトルと試料に残留応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を算出するようになっている。また、試料に発生した内部応力を測定する場合には、内部応力印加スペクトルと応力印加スペクトルまたは試料スペクトルとのスペクトルシフトから応力を算出するようになっている。

【0090】

また、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関が分かっていない場合には、応力算出工程の前に、相関算出工程を行う必要がある。相関算出工程では、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関を求める。上記相関を求める方法としては、外力印加手段により一定の外力をかけて、そのときに得られたスペクトルシフトを記録する。そして、外力の大きさを変化させて上記スペクトルシフトを記録する操作を繰り返すことにより、外力の大きさとスペクトルシフトとの相関を得ればよい。

【0091】

ここで、外力の大きさとスペクトルシフトとの相関について説明する。外力による試料に発生する応力とスペクトルシフト（具体的には、スペクトルのピークのシフト量）との関係は、外力の大きさが数GPa程度までは直線近似することができる。具体的には、外力の大きさとスペクトルシフトとの相関は、下式（1）で示される。

【0092】

【数1】

$$\nu^\sigma = \nu^0 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial \sigma} \right) \partial \sigma \quad \cdots (1)$$

【0093】

ここで ν^0 は、ゼロ応力状態のスペクトルのピークの中心波数、 ν^σ は、外力 σ の時のスペクトルのピークの中心波数、 σ は外力によって生じる応力の大きさである。（）内は通常PS（Piezo-Spectroscopic）係数と呼ばれ Π と表される。従って、スペクトルのピークの外力によるシフト量 $\Delta \nu = \nu^\sigma - \nu^0$ は、下式（2）で示される関係である。

【0094】

【数2】

$$\Delta \nu = \Pi \cdot \sigma \quad \cdots (2)$$

【0095】

本実施の形態にかかる応力測定方法を用いて、試料の残留応力を測定する方法

としては、例えば、以下の方法で測定すればよい。

【0096】

まず、残留応力のない試料に、所定の外力をかけた際の、ピークシフトを測定して、試料にかけた外力とピークシフトとの相関を求める（第1工程）。

【0097】

次に、極めて大きい圧力（例えば、ビックアース圧痕）および／または熱を局部的にかけることにより、試料に残留応力を発生させる。具体的には、例えば、応力を測定する試料がガラスの場合には、加熱溶融した後に急冷することにより、残留応力の存在している状態の試料を得ることができる。そして、上記残留応力の存在している状態のスペクトル、すなわち、応力印加スペクトルを測定する（第2工程）。

【0098】

そして、残留応力のない状態の試料のスペクトル、すなわち、試料スペクトルを測定する（第3工程）。この、「残留応力のない」とは、試料内部に残留応力がない状態の試料のことである。上記「残留応力のない」状態にする方法としては、例えば、試料を粉体にする、試料をアニーリングする等の方法があるが、特に限定されるものではない。

【0099】

そして、上記応力印加スペクトルと試料スペクトルとのピークシフトを算出する（第4工程）。このとき、スペクトルシフトの算出方法としては、ピークの最大値同士の差を求めて良く、また、ピークの半値幅をとって差を求めて良い。

【0100】

次に得られたピークシフトの値を、上記相間に当てはめる（第5工程）ことにより、試料内に残存している残留応力を測定することができる。

【0101】

なお、試料にかけた外力とピークシフトとの相関（関係）が既に分かっている場合には、上記第1工程を省略することができる。

【0102】

また、例えば、製品を製造した際の応力を測定しておき、一定期間使用した後、再び上記製品の応力を測定することで、試料に蓄積された残留応力を測定することもできる。

【0103】

また、応力を測定する試料が自ら発光しない、すなわち、電子線を照射しても発光しない場合には、上記第1工程の前に、試料にランタノイド元素をドープさせるドープ工程を行えばよい。

【0104】

ところで、試料の内部応力を測定する場合には、上記第3工程の代わりに、外力印加手段を用いて、試料に外力をかけたままの状態の内部応力印加スペクトルを測定する（第3'工程）。そして、第5工程において、内部応力印加スペクトルと応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから内部応力を測定することができる。また、上記第3'工程と第2工程とは、どちらを先に行っても良い。すなわち、第3'工程を行った後に、第2工程を行っても良い。

【0105】

また、上記第2工程、第3工程および第3'工程を全て行うことにより、試料の内部応力と残留応力との両方を測定することができる。具体的には、上記第2工程から得られる応力印加スペクトルと上記第3工程から得られる試料スペクトルとのスペクトルシフトから残留応力を求めることができる。そして、上記第2工程から得られる応力印加スペクトルと上記第3'工程から得られる内部応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから内部応力を求めることができる。

【0106】

なお、上記第2工程、第3工程および第3'工程を行い、内部応力と残留応力との両方を測定する場合には、上記第2工程および上記第3'工程はどちらを先に行ってても良いが、上記第2工程および上記第3'工程において、試料の残留応力が変化しないことが必要である。これは、試料に外力をかけた状態から外力をかけていない状態にしたときに、試料の残留応力が変化する場合があるためである。例えば、試料の分子の再配列が起こると、残留応力は変化してしまう。従って、外力印加手段によって、試料の残留応力が変化してしまうと、正確な残留応

力を測定することができない。したがって、上記第2工程を行った後で、第3工程を行うことが好ましい。

また、上記第3工程は、上記第2工程および第3'工程の後に行なうことがより好ましい。これは、例えば、第3工程で、試料を粉体にして試料スペクトルを測定してしまうと、第2工程および第3'工程を行うことができないためである。従って、内部応力と残留応力との両方を測定する場合には、第2工程、第3'工程、第3工程の順に行なうことがより好ましい。

【0107】

なお、上記試料スペクトル、応力印加スペクトルおよび内部応力印加スペクトルは、試料の同じ部分で測定されたスペクトルでもよく、異なった部分で測定されたものであっても良い。例えば、試料の同じ部分での、内部応力印加スペクトルと試料スペクトルとを得るためにには、まず、試料を固定して、試料スペクトルを測定する、その後、試料に外力を印加した状態で応力印加スペクトルを測定すればよい。

【0108】

ここでスペクトルシフトの求め方について説明する。

【0109】

まず、連続的な波長の電子線を試料に照射してスペクトルを得る。これにより、試料特有のピーク（波形）が得られる。そして、試料に上記波長を照射することにより得られる光のスペクトルを得る。このスペクトルには、図5に示すように、測定する際のノイズや、バックグラウンドを含んでいる。従って、それらノイズや、バックグラウンドを取り除くために、得られたスペクトルに対して分離補正を行い、特定の関数によって規格化する。そして、バックグラウンドを取り除くことにより、試料の発光スペクトル（試料スペクトル）を得ることができる。そして、このピークが大きい部分を選択する。また、試料に外力をかけた状態においても同様であり、上記固定された波長を外力をかけた状態の試料に照射することにより、スペクトルを得る。そして、上記と同様の処理を行うことにより、外力をかけた状態の試料の発光スペクトル（応力印加スペクトル）を得ることができる。

【0110】

このように、測定された試料スペクトルと応力印加スペクトルとのスペクトルシフトを求めるには、両者のスペクトルのシフト量が最大のピークのピークシフトを測定すればよい。また、スペクトルシフトを測定する方法としては、両者のスペクトルのピークの半値幅を取って、シフト量を測定してもよい。また、内部応力を測定する場合も同様である。

【0111】

本発明にかかる応力測定方法を用いることにより、原子または分子レベルでの構造解析や応力測定が可能となる。具体的には、例えば、アモルファスセラミックの応力測定、半導体プロセスの解析、スプリングやアクチュエータ等マイクロマシーンの応力解析、カーボンナノチューブ・ナノコイル等の応力解析、構造解析を行うことができる。また、骨の応力測定を行うこともできる。

【0112】

次に、応力マッピングについて説明する。

【0113】

試料にかかる応力を、試料の面方向に測定して、測定された応力を表示する方法、すなわち、応力の2次元マッピングを行うためには、例えば、試料台5を移動させながら電子線を照射して、試料の面方向の応力を測定すればよい。また、上記と異なる方法としては、例えば、パルス発生装置とビームブランкиングユニットとを用いて電子線から照射される電子ビームをパルス化する方法がある。

【0114】

パルス発生装置とビームブランкиングユニットとは、電子線照射手段1により照射される電子ビームをパルス化するために用いるものである。そしてパルス化された電子ビームを照射角度を変えながら試料に照射することにより、試料台5を移動させることなく、試料の面方向に電子線を照射させることができる。

【0115】

そして、試料の面方向の応力を測定することにより応力マッピングを行うことができる。

【0116】

以上のように、本実施の形態にかかる応力測定方法は、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関を算出する相関算出工程と、試料に電子線を照射する照射工程と、上記照射工程により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分光工程と、試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める応力算出工程とを含む構成である。

【0117】

上記の構成によれば、試料に電子線を照射することにより発生した光を用いて応力を測定している。具体的には、試料に電子線を照射することにより得られる試料スペクトルと、上記外力印加工工程により外力が印加されている試料に電子線を照射することにより得られる応力印加スペクトルとの差から残留応力を算出するようになっている。

【0118】

また、さらに、上記照射工程の前に、試料に外力をかける外力印加工工程を含み、上記応力算出手段では、外力印加工工程によって試料に内部応力が発生している状態の内部応力印加スペクトルと上記試料スペクトルまたは上記応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求めることにより、内部応力を測定することができる。

【0119】

上記電子線は、従来の応力測定に用いられてきたレーザ光と比べて、波長が短いため、ビームスポットを小さくすることができる。従って、試料に電子線を照射することにより発生した光を用いて応力を測定する構成（エレクトロルミネッセンス分光法）は、従来の光を照射することにより発生した光を用いる構成（フォトoluminescence分光法）と比べて、位置分解能（空間分解能）の優れた応力測定を行うことができる。具体的には、電子線を用いた場合、ビームスポット径を、100nm以下、より好ましくは10nm以下、さらに好ましくは2nm以下、最も好ましくは0.13nm程度まで小さくすることができるので、従来と比べて、位置分解能が著しく高い応力を測定することができる。

【0120】

これにより、高位置分解能（数nm単位）の応力測定が可能となるので、従来の応力測定方法ではビームスポット径が大きいために応力の測定ができなかったカーボンナノチューブやマイクロマシーン等の微細部分に関して原子・分子レベルでの応力解析が可能となる。また、算出された応力を基に、試料の構造を推定することもできる。

【0121】

また、電子線を試料に照射することにより得られる発光を利用して応力を測定する構成は、従来のレーザ光を照射する構成に比べて、実験的に証明されたとおり、スペクトルシフトを大きくすることができます。従って、スペクトルシフトをより精度よく測定することができるので、分解能の高い応力測定を行うことができる。また、従来では、応力が小さいために、スペクトルシフトが小さくて応力を測定することができなかつた試料の場合でも、電子線を用いることで、スペクトルシフトを測定することが可能となる。

【0122】

また、応力算出工程の前に、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関を算出する相関算出工程を行うことにより、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関が分かっていない場合でも、試料にかかる応力（内部応力、残留応力）を算出することができる。

【0123】

また、上記電子線照射工程では、スペクトルの周波数が既知である外部光を照射して、上記分光工程では、外部光と試料からの発光とを併せて分光してスペクトルを得て、上記応力算出工程では、上記試料スペクトルと応力印加スペクトルとのそれぞれのスペクトルの位置を外部光のスペクトルを基に補正する構成とすることがより好ましい。また、同様にして内部応力を求める際にも外部光を用いて補正することができる。

【0124】

上記外部光とは、試料からの発光とは無関係の光であり、かつ、スペクトルが既知である光を示す。上記構成によれば、試料スペクトルと応力印加スペクトルとのそれぞれのスペクトルの位置を、外部光のスペクトルに基づいて補正するよ

うになっている。具体的には、それぞれのスペクトルを得る際に、外部光も併せて分光する。そして、試料スペクトルと応力印加スペクトルとのスペクトルシフトを算出する際に、両者のスペクトルに含まれている外部光のスペクトルを一致させることにより、測定環境に起因する誤差を最小限に止めることができ、より正確なスペクトルシフトを算出することができる。また、異なる測定機器を用いて測定されたスペクトル同士を比較することもできる。

【0125】

また、上記試料は、ランタノイド系列からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素が1 ppm～10000 ppmの範囲内でドープすることにより、電子線を照射することによる試料からの発光が得られない場合でも、応力を測定することができる。従って、上記の構成によれば、試料に1 ppm～10000 ppmの範囲内のランタノイド系列の元素をドープすることにより、このランタノイド系列の4f-4f遷移により発生する光を測定することができるので、応力を測定することができる。

【0126】

また、ランタノイド系列の元素は非常に微量でもはっきりとしたスペクトルを得ることができるので、試料に非常に微量の割合（1 ppm～10000 ppmの範囲内、より好ましくは50 ppm～10000 ppmの範囲内、さらに好ましくは100 ppm～10000 ppmの範囲内）で含有させればよい。これにより、試料の特性（物性）を何ら変化させることなく応力を測定することができる。

【0127】

また、上記ランタノイド系列が、Sm、Eu、Tb、Y、La、Er、Gdからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であることがより好ましい。

【0128】

なお、本実施の形態にかかる応力測定方法は、内部応力の存在していない試料に電子線を照射して得られる発光を分光することにより試料スペクトルを得る第1のステップと、試料に外力をかけることにより内部応力が発生している状態の試料に、電子線を照射して得られる発光を分光して内部応力印加スペクトルを得

る第2のステップと、上記第1のステップで得られた試料スペクトルと、上記第2のステップで得られた内部応力印加スペクトルとの差から応力を求める応力算出ステップとを含む構成であってもよい。

【0129】

また、残留応力のない状態の試料に電子線を照射して得られる発光を分光して試料スペクトルを得る第1のステップと、残留応力の存在している状態の試料に電子線を照射することによって得られる発光を分光して残留応力印加スペクトルを得る第2のステップと、上記第1のステップで得られた試料スペクトルと、上記第2のステップで得られた残留応力印加スペクトルとの差から応力を求める応力算出ステップとを含む構成であってもよい。

【0130】

また、本実施の形態にかかる応力測定方法としては、試料に外力をかける外力印加工程と、試料に電子線を照射する照射工程と、この照射工程により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分光工程と、上記試料に電子線を照射することにより得られる試料スペクトルと、上記外力印加工程により応力が存在している状態の試料に電子線を照射することにより得られる応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める応力算出工程とを含む構成であってもよい

【0131】

また、本実施の形態にかかる応力測定方法としては、試料に外力をかける外力印加工程と、カソードルミネッセンスにより得られる光を分光してスペクトルを得る分光工程と、上記外力印加工程により外力がかけられた試料の内部応力印加スペクトルと、内部応力の存在していない試料に電子線を照射することにより得られる試料スペクトルとの差から応力を求める応力算出工程とを含む構成であってもよい。

【0132】

カソードルミネッセンスとは、電子プローブの試料への照射によって、試料から紫外、可視、赤外領域の波長をもつ電磁波（光）が放出される現象のことである。

【0133】

上記の構成によれば、分光工程において、カソードルミネッセンスを用いて分光しているので、従来のフォトルミネッセンスを用いて分光する工程に比べて、位置分解能および分解能の高い応力測定を行うことができる。

【0134】

【実施例】

(測定試料の作製)

ホウ珪酸ガラスに、最終濃度が 1 0 0 0 p p mとなるように $S m F_3$ 粉末を混入して、一般的な溶融急冷法により、応力を測定する試料であるガラスを作製した。

【0135】

(応力測定装置)

電子線照射手段 1 として、分解能が 1. 5 n m の熱フィラメント電界放出型電子銃 1 1 を備えた走査型電子顕微鏡（日本電子製 型式； J S M - 6 5 0 0 F ）を用いた。そして、振動を防止するとともに、光学系を調整するために、上記走査型電子顕微鏡を、空気バネ式光学テーブル上の切り抜き内に設置した。また、集光手段 2 および分光手段 3 として、楕円鏡、光ファイバー 1 3 、および、 C C D カメラを備えたトリプルモノクロメーター 1 5 を有する高感度カソードルミネッセンス検出ユニット（愛宕物産製 型式； M P - 3 2 F E ）を用いた。また、応力算出手段 4 として、マッピング装置およびその関連ソフト（愛宕物産製 型式； P M T R 9 4 3 - 0 2 ）を用いた。

【0136】

【実施例 1】

まず、試料の、外力に対するピークシフトの相関を求めた。具体的には、最初に、試料に外力を印加していない状態で、加速電圧を 1. 5 k V に設定して、最小限の横方向拡散で、電子をビームスポット径が 3 0 n m となるように上記試料に注入して、試料からの発光を分光器で分光することによりスペクトルを得た。従って、 1 μ m 四方には、約 1 0 0 0 スポットが存在することとなる。そして、上記 1 μ m 四方の面積に照射されたビームスポットから得られるスペクトルの平

均値をとった。なお、電子顕微鏡のビームスポット径は、倍率を定めることによって測定範囲を絞ることができる。

【0137】

次に、試料に所定の外力を印加しながらスペクトルを得た。そして、所定の外力を印加することによるピークシフトを測定した。具体的には、外力を印加していない状態でのスペクトルから、強度が最も強いピークまたはピークの形が明確であるピークを選択した。そして、選択したピークにおける外力が印加されていない状態のスペクトルと外力が印加されている状態のスペクトルとのスペクトルシフトを算出した。上記処理を外力の大きさを変化させて行い、図6に示すように、外力に対するスペクトルシフトの相関を得た。なお、得られたスペクトルは、所定の関数を用いて規格化しており、両者のピークの最大値からの差をピークシフトとした。また、図中、「フォトルミネッセンス」(○)は、従来のレーザ光を用いた場合の外力の印加量に対するピークシフトの相関を表し、「エレクトロルミネッセンス」(●)は、本発明にかかる電子線を用いた場合の外力の印加量に対するピークシフトの相関を表す。

【0138】

次に、外力印加手段を用いて、上記試料表面に、図7に示すように、圧痕（へこみ傷）を付けた。なお、図7は、電子顕微鏡写真である。これにより、試料には、残留応力が存在することとなる。そして、上記圧痕およびその周囲のスペクトルを上記の測定条件で測定した。この、残留応力の存在する状態における応力印加スペクトルと残留応力のない状態における試料スペクトルと対比を図8に示す。なお、図中、実線は試料スペクトルを表し、点線は応力印加スペクトルを表す。

【0139】

次に、上記試料スペクトルと応力印加スペクトルとのスペクトルシフトを算出して、先に求めている試料の外力に対するピークシフトの相関から、残留応力を算出した。その結果を図9に示す。なお、上記スペクトルシフトの算出および残留応力の算出は、応力算出手段4により行われる。

【0140】

〔比較例〕

電子線照射手段1の代わりに、ビームスポット径が $1\text{ }\mu\text{m}$ である波長 488 nm のレーザ光を用いた以外は、実施例1と同様の操作により、外力に対するピークシフトの相関、および、残留応力の存在する状態におけるスペクトルと残留応力のない状態におけるスペクトルを得た。外力に対するピークシフトの相関を図6に示す。また、応力印加スペクトルと試料スペクトルとの対比を図10に示す。なお、図中、実線は試料スペクトルを表し、点線は応力印加スペクトルを表す。また、上記圧痕の光学電子顕微鏡写真を図11に示す。そして、上記残留応力の存在する状態における応力印加スペクトルと残留応力のない状態における試料スペクトルとのスペクトルシフトから残留応力を算出して、先に求めている試料の負荷に対するピークシフトの相関から、残留応力を算出した。その結果を図12に示す。

【0141】

以上のことから、図9および図12に示すように、レーザ光を用いた残留応力の測定結果と、電子線を用いた残留応力の測定結果とは、同じ挙動を示していることがわかる。つまり、電子線を用いた場合でも残留応力が測定されていることがわかる。

【0142】

また、図6に示すように、電子線を用いて残留応力を測定する場合の方が、レーザ光を用いて残留応力を測定する場合に比べて、ピークシフトが、より明確に現れており、分解能が優れていることが分かる。

【0143】

〔実施例2〕

電子線のビームスポット径を 1.5 nm として、上記実施例1で測定した圧痕のある試料の、圧痕を中心付近の約 90 nm 四方、3箇所に渡って応力を測定した。上記 $1\text{ }\mu\text{m}$ 四方のビームスポットは約 5×10^5 スポットとなる。そして、任意に 90 nm 四方の3箇所の領域における応力を2次元マッピングした。結果を図13に示す。

【0144】

図13に示すように、微小部分における応力は、測定場所によって異なっていることが分かる。また、その不均一性がnmスケールのガラス構造によるものであると考えられる。

【0145】

以上のように、従来のレーザ光を用いて残留応力を測定する場合には、レーザビームスポット径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度までしか小さくすることができないが、電子線を用いて残留応力を測定する場合には、ビームスポット径を 1.5 nm まで小さくすることが可能であるため、位置分解能を著しく向上させることができる。

【0146】

【発明の効果】

本発明の応力測定方法は、上記試料に電子線を照射することにより得られる試料スペクトルと、上記外力印加工程により応力が存在している状態の試料の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める応力算出工程を含む構成である。

本発明の応力測定方法は、以上のように、試料に外力をかける外力印加工程と、試料に電子線を照射する照射工程と、この照射工程により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分光工程と、試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める応力算出工程とを含む構成である。

【0147】

また、本発明の応力測定方法は、さらに、上記照射工程の前に、試料に外力をかける外力印加工程を含み、上記応力算出手段では、外力印加工程によって試料に内部応力が発生している状態の内部応力印加スペクトルと上記試料スペクトルまたは上記応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める構成が好ましい。

【0148】

それゆえ、電子線を用いた場合、ビームスポット径を、 100 nm 以下、より好ましくは 10 nm 以下、さらに好ましくは 2 nm 以下、最も好ましくは 0.1 nm 程度まで小さくすることができるので、従来と比べて、位置分解能が著し

く高い応力を測定することができる。これにより、高位置分解能（数nm単位）の応力測定が可能となるので、従来の応力測定方法では応力の測定ができなかつた、例えば、カーボンナノチューブやマイクロマシーン等の微細部分に関して原子・分子レベルでの応力解析が可能となるという効果を奏する。

【0149】

本発明の応力測定方法は、さらに、上記電子線照射工程では、スペクトルが既知である外部光を照射して、上記分光工程では、外部光と試料からの発光とのスペクトルを得て、上記応力算出工程では、上記試料スペクトルと応力印加スペクトルとのそれぞれのスペクトルの位置を外部光のスペクトルを基に補正することができが好ましい。これにより、測定環境に起因する誤差を最小限に止めることができ、より正確なスペクトルシフトを算出することができる。

【0150】

本発明の応力測定方法は、さらに、試料への外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関を算出する相関算出工程を含むことにより、試料の外力の印加量と上記スペクトルシフトの量との相関とが分かっていない場合でも、試料にかかる応力（内部応力、残留応力）を算出することができる。

【0151】

本発明の応力測定方法は、さらに、上記試料に、ランタノイド系列からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を1ppm～10000ppmの範囲内でドープすることにより、はっきりとしたスペクトルを得ることができる。また、試料に非常に微量の割合で含有させればよいので、試料の特性（物性）を何ら変化させることなく応力を測定することができる。

【0152】

また、上記ランタノイド系列が、Sm、Eu、Tb、Y、La、Er、Gdからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素である構成がより好ましい。

【0153】

本発明の応力測定装置は、以上のように、電子線を試料に照射する電子線照射手段と、電子線照射手段により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分光手段と、試料に応力が存在していない状態の試料スペクトルと、試料に応力

が存在している状態の応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を算出する応力算出手段とを備える構成である。

【0154】

それゆえ、従来のレーザ光を照射することにより発生した光を用いる構成と比べて、位置分解能の優れた応力測定を行うことができる。具体的には、電子線を用いた場合、ビームスポット径を、100nm以下、より好ましくは10nm以下、さらに好ましくは2nm以下、最も好ましくは0.13nm程度まで小さくすることができるので、従来と比べて、位置分解能が著しく高い応力を測定することができる。従って、従来の応力測定装置に比べて、位置分解能の高い応力測定装置を提供することができるという効果を奏する。

【0155】

本発明の応力測定装置は、さらに、試料に外力を印加する外力印加手段を備えることにより、試料に外力をかけた状態で発生する応力（内部応力）を測定することができる。

【0156】

本発明の応力測定装置は、さらに、スペクトルが既知である外部光を照射する外部光照射手段を備えていることにより、応力を試料の面方向に沿って測定して、応力分布を表示する応力マッピングの際には、常に基準点により補正することができる。

【0157】

本発明の応力測定装置は、さらに、上記試料の測定個所を可視化する可視化手段を備えていることにより、試料の測定したい個所を精度よく示すことができる。これにより、例えば、同じ場所の応力を測定する際に効率よく応力測定を行うことができる。

【0158】

本発明の応力測定装置では、上記電子線照射手段から照射する電子線のビームスポット径を100nm以下、より好ましくは、10nm以下、さらに好ましくは、2nm以下、最も好ましくは0.13nm程度とすることにより、従来のレーザ光を用いて応力測定する構成に比べて、より一層、位置分解能の高い応力測

定を行うことができる。

【0159】

本発明の応力測定装置は、上記電子線照射手段を走査型電子顕微鏡とすることにより、容易に応力測定装置を実現させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の一形態における応力測定装置の概略を示すブロック図である。

【図2】

本発明の実施の一形態における外力印加装置の概略の構成を示す正面図である

【図3】

本発明の実施の一形態における電子銃と、従来のレーザ光とのビームスポット径の大きさの違いを示す斜視図である。

【図4】

本発明の実施の一形態における電子銃と、従来のレーザ光とのビームスポット径の大きさの違いを示す平面図である。

【図5】

本発明の実施の一形態における試料に電子線を照射することにより得られるスペクトルを示すグラフである。

【図6】

実施例1および比較例における外力の印加量に対するピークシフトの相関と、従来のレーザ光を用いた場合の外力の印加量に対するピークシフトの相関との対比を示すグラフである。

【図7】

実施例1における試料の電子顕微鏡写真である。

【図8】

実施例1における残留応力の存在する状態におけるスペクトルと残留応力のない状態におけるスペクトルとの対比を示すグラフである。

【図9】

実施例1における試料の応力測定結果を表すグラフである。

【図10】

比較例における残留応力の存在する状態におけるスペクトルと残留応力のない状態におけるスペクトルとの対比を示すグラフである。

【図11】

比較例における試料の光学顕微鏡写真である。

【図12】

比較例における試料の応力測定結果を表すグラフである。

【図13】

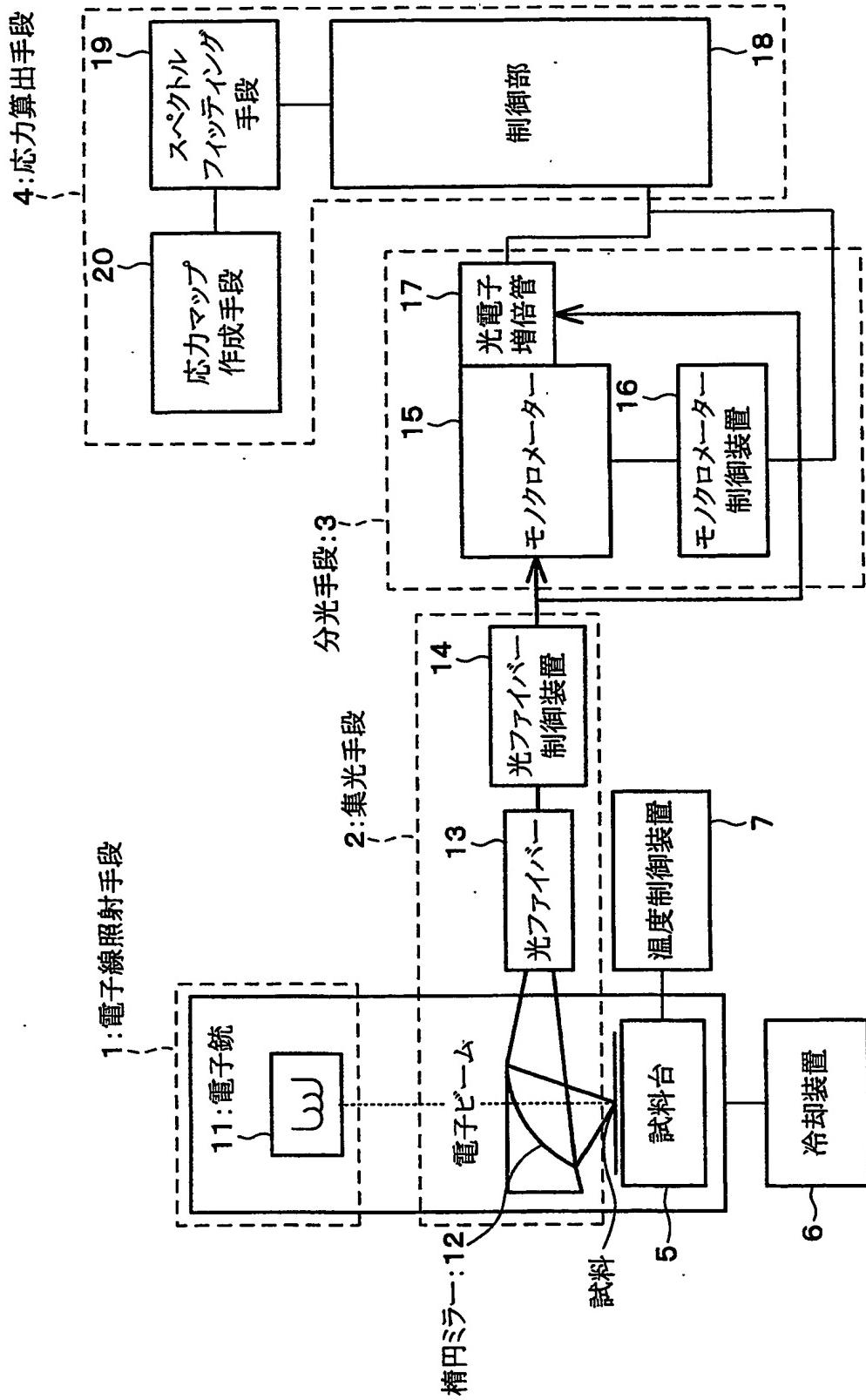
実施例2における応力の2次元マッピングを行った応力マップを示す。

【符号の説明】

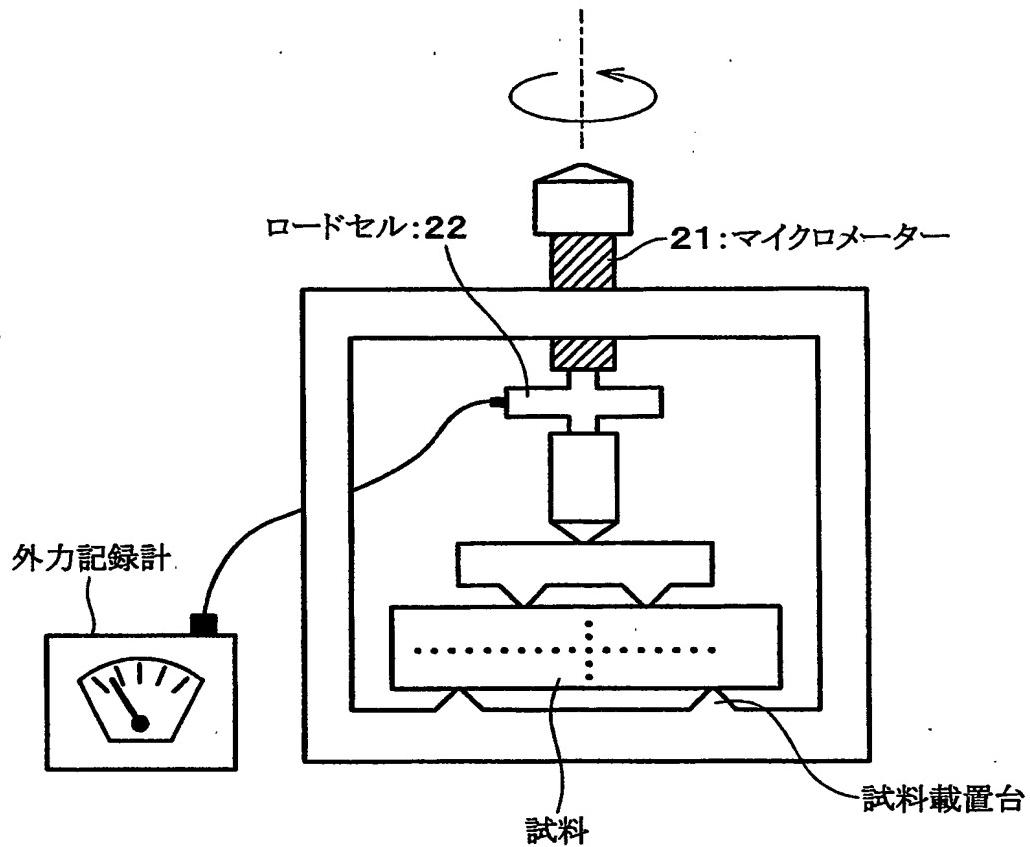
- 1 電子線照射手段
- 2 集光手段
- 3 分光手段
- 4 応力算出手段

【書類名】 図面

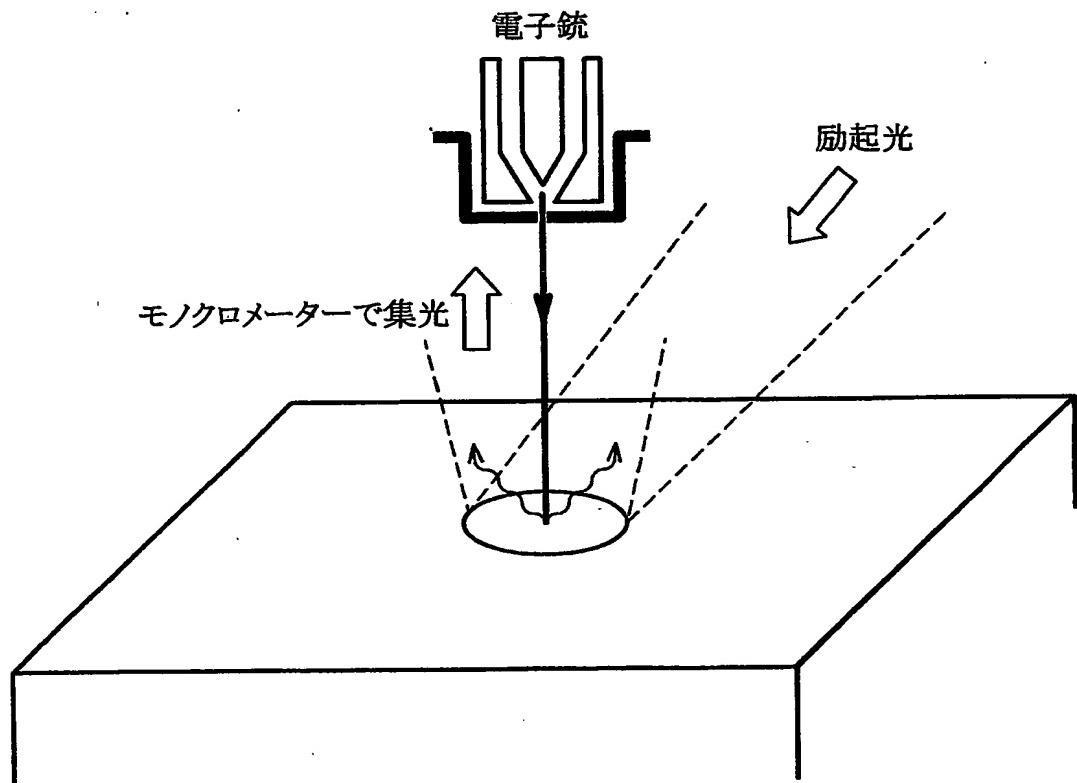
【図1】



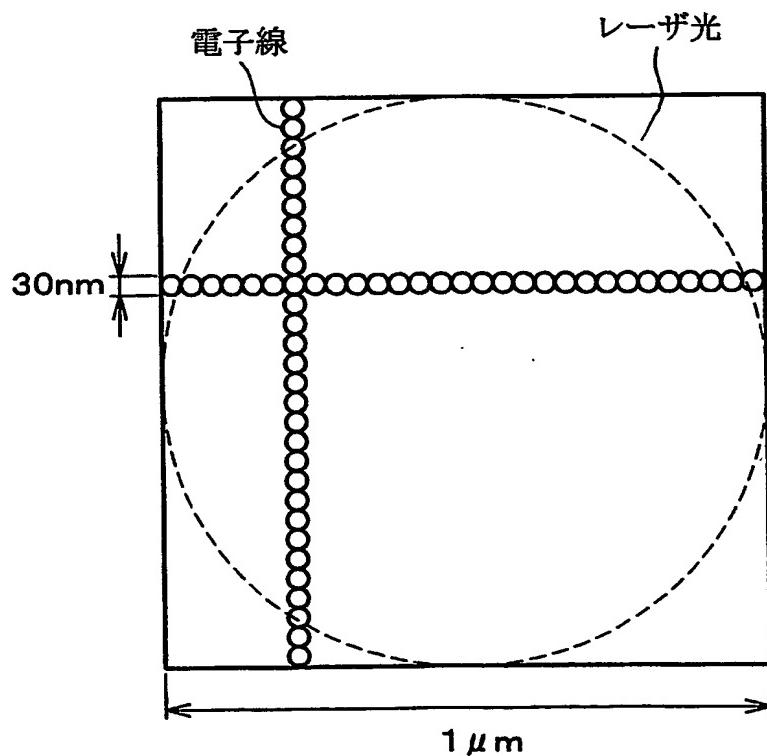
【図2】



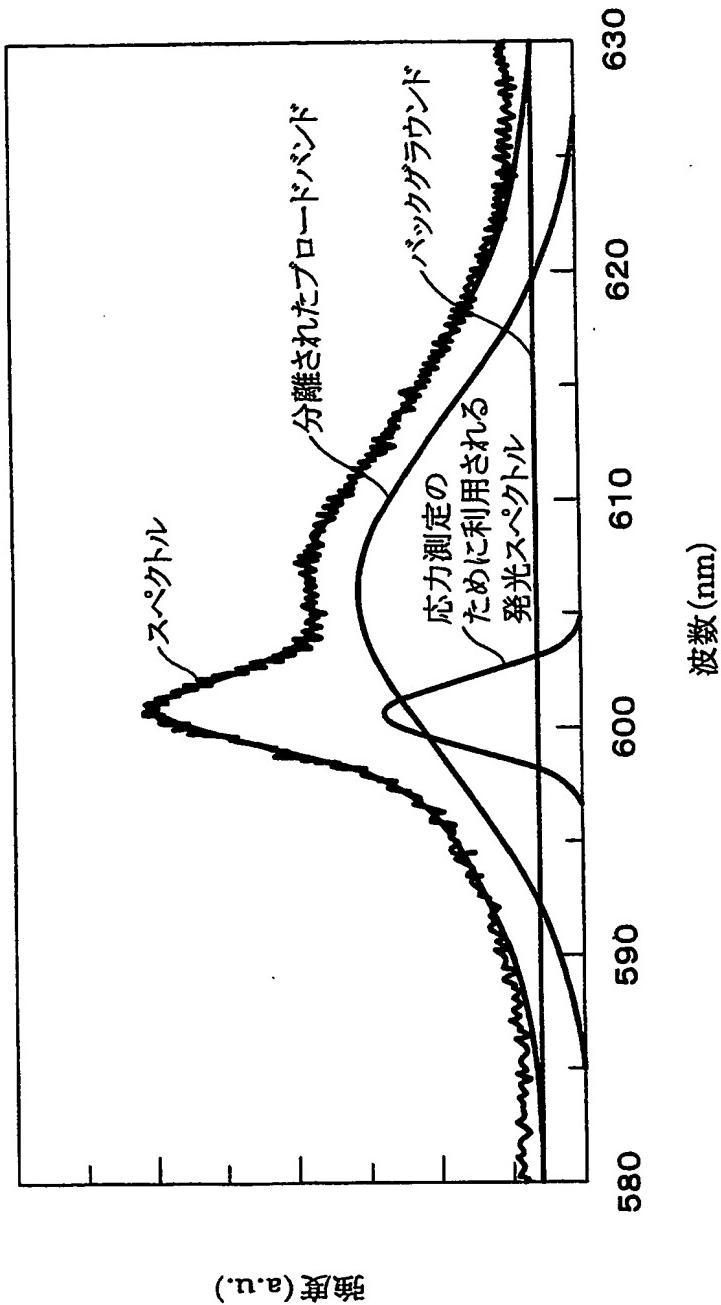
【図3】



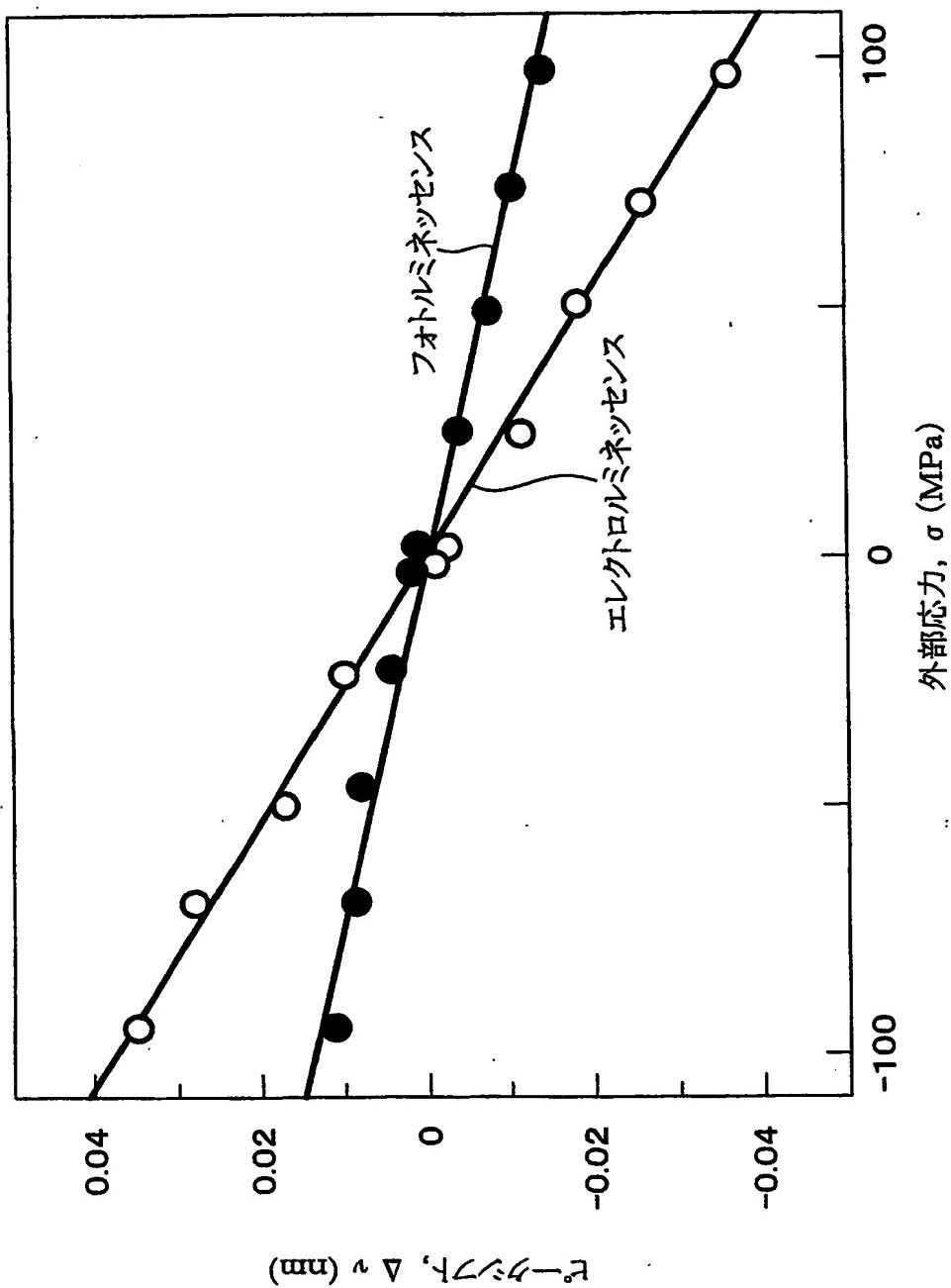
【図4】



【図5】

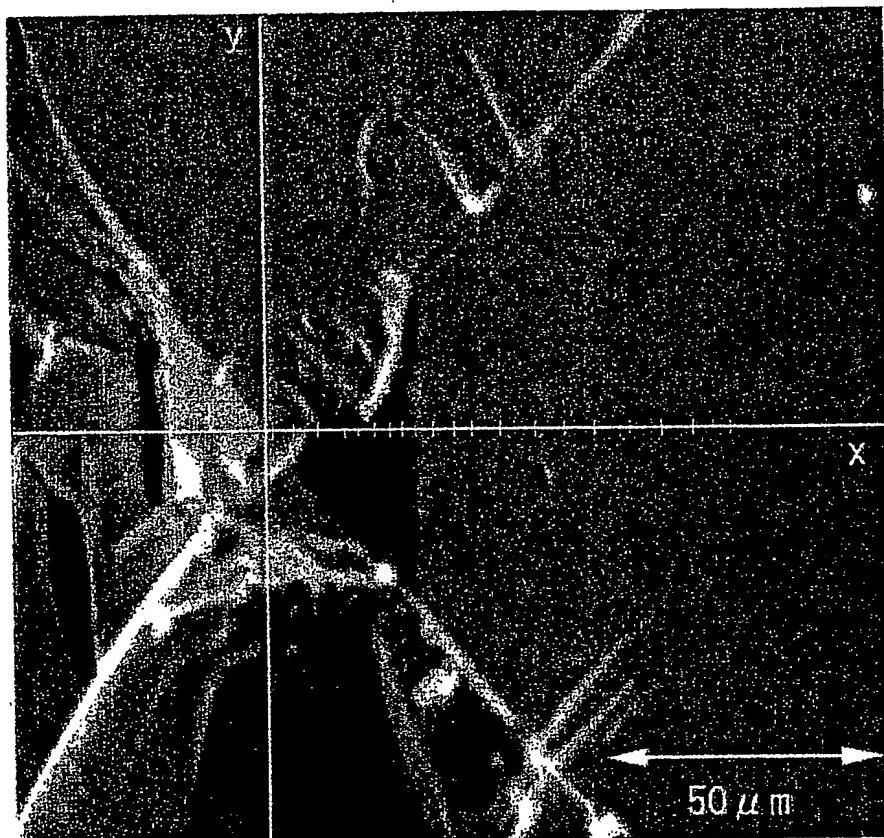


【図6】



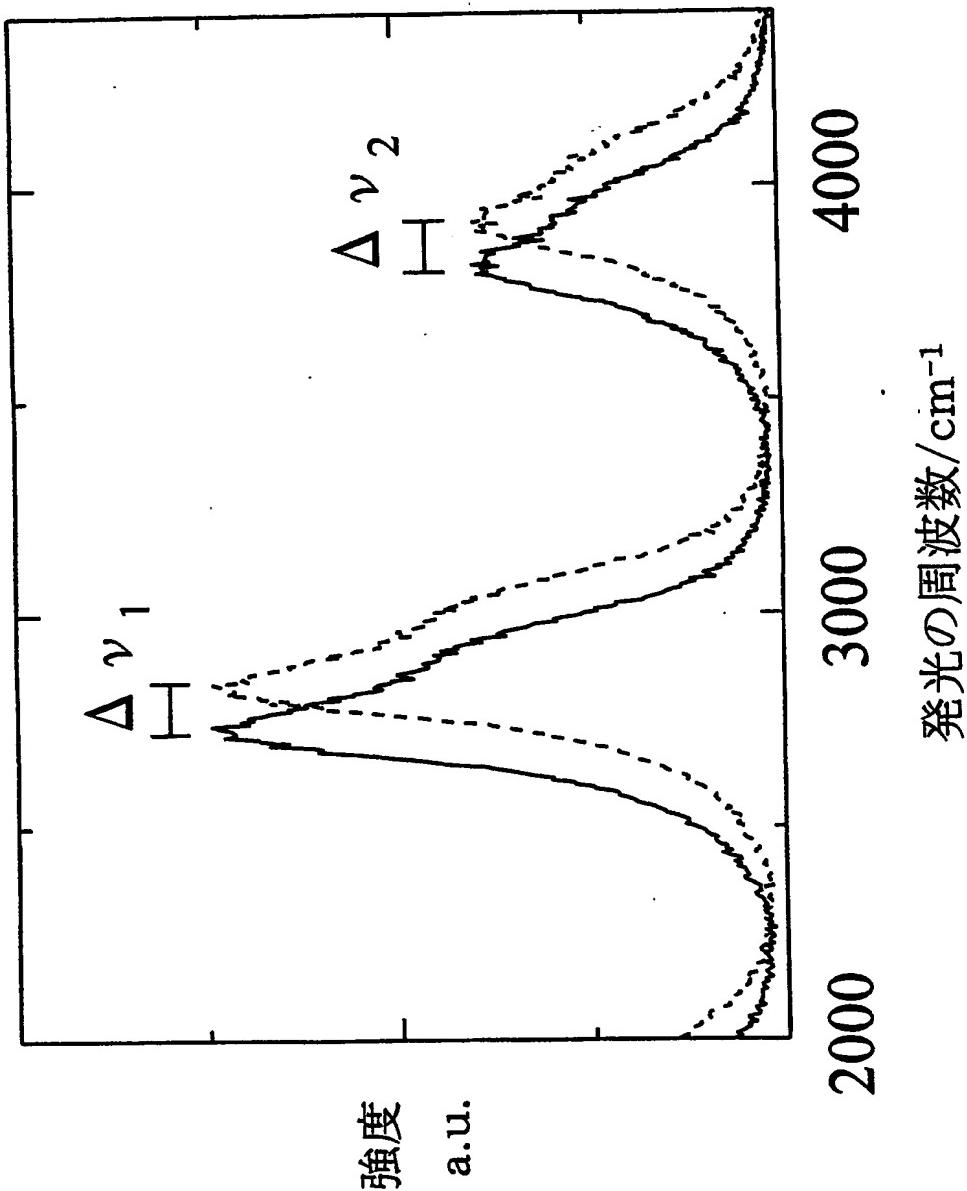
特2002-070932

【図7】

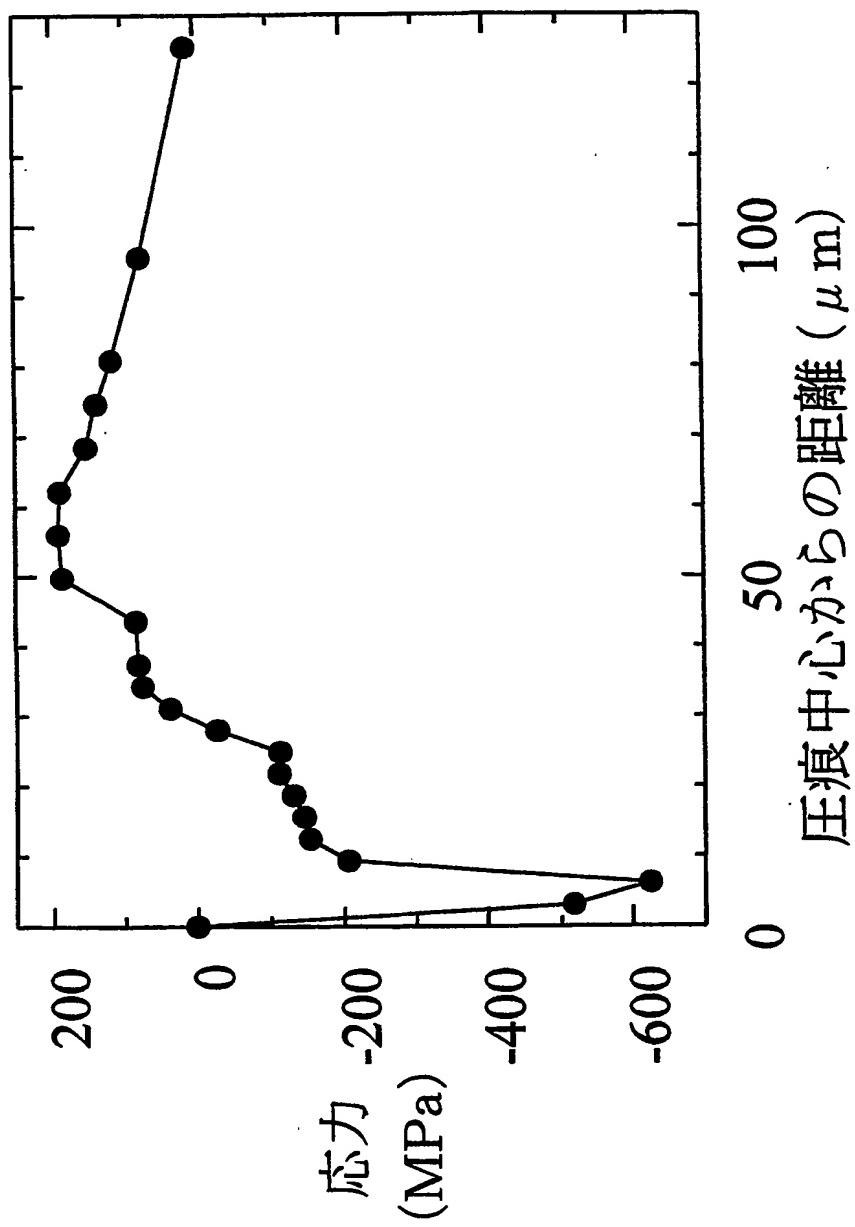


BEST AVAILABLE COPY

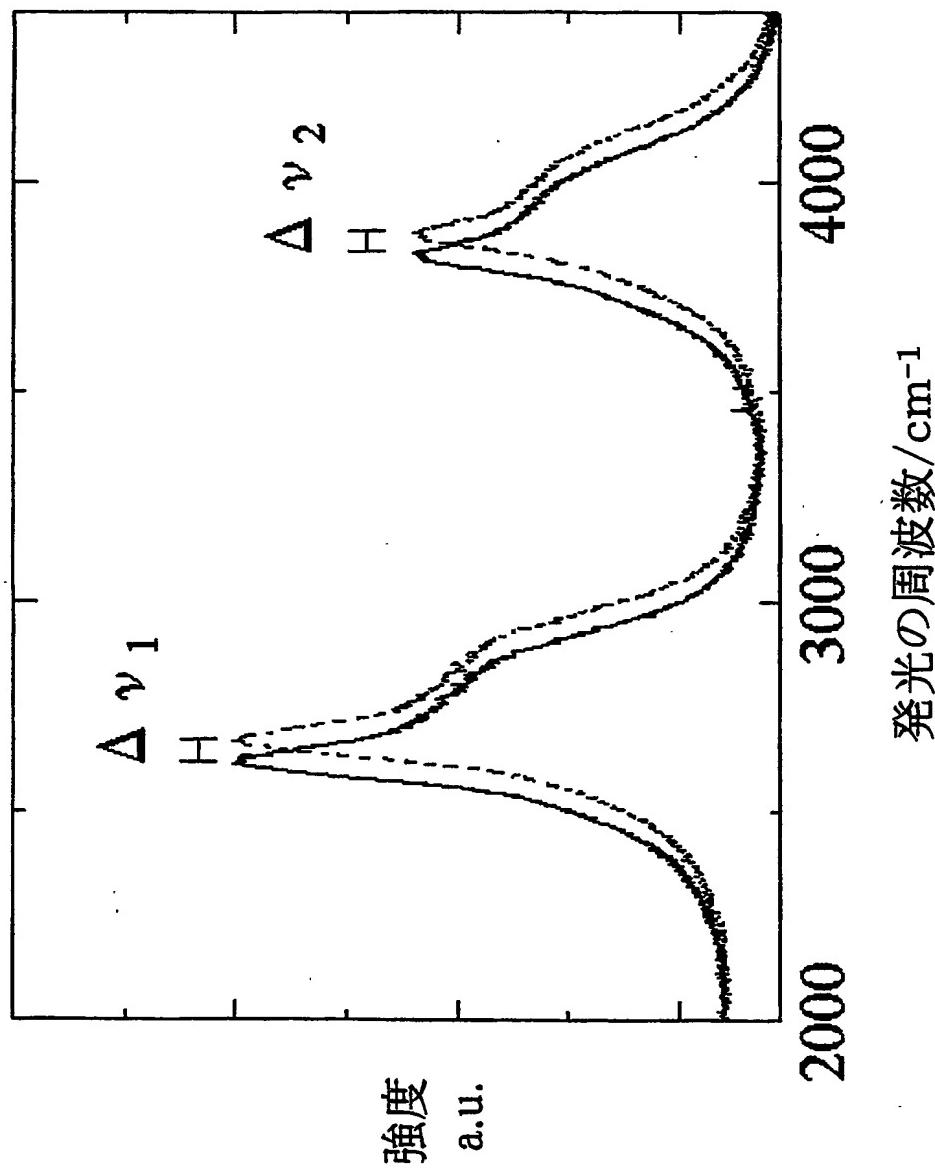
【図8】



【図9】

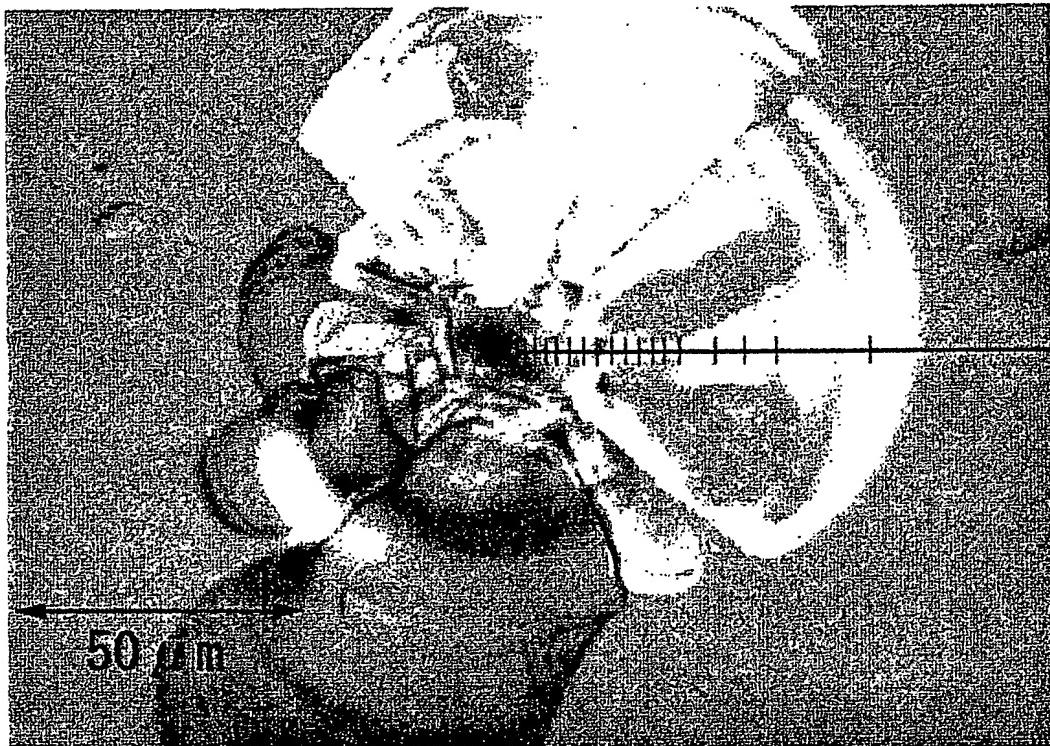


【図10】



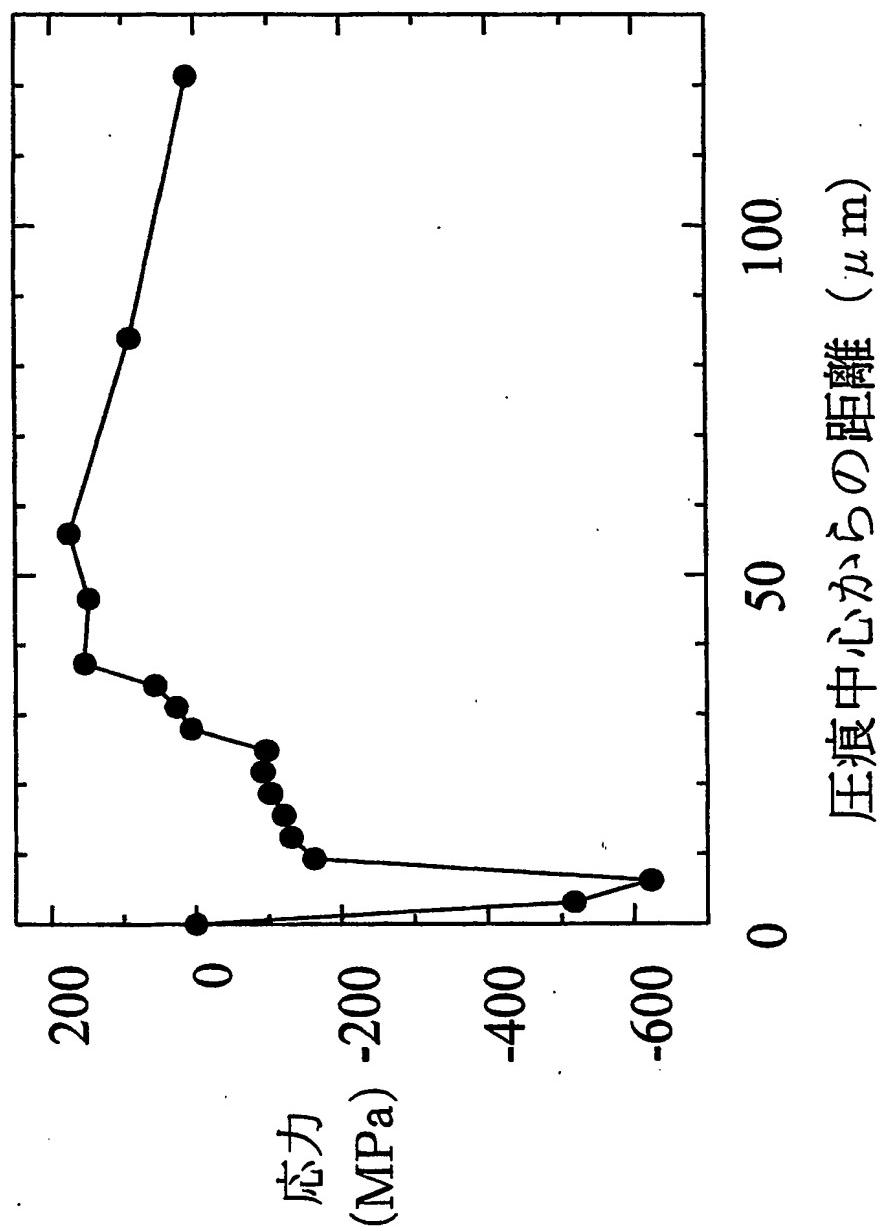
特2002-070932

【図11】

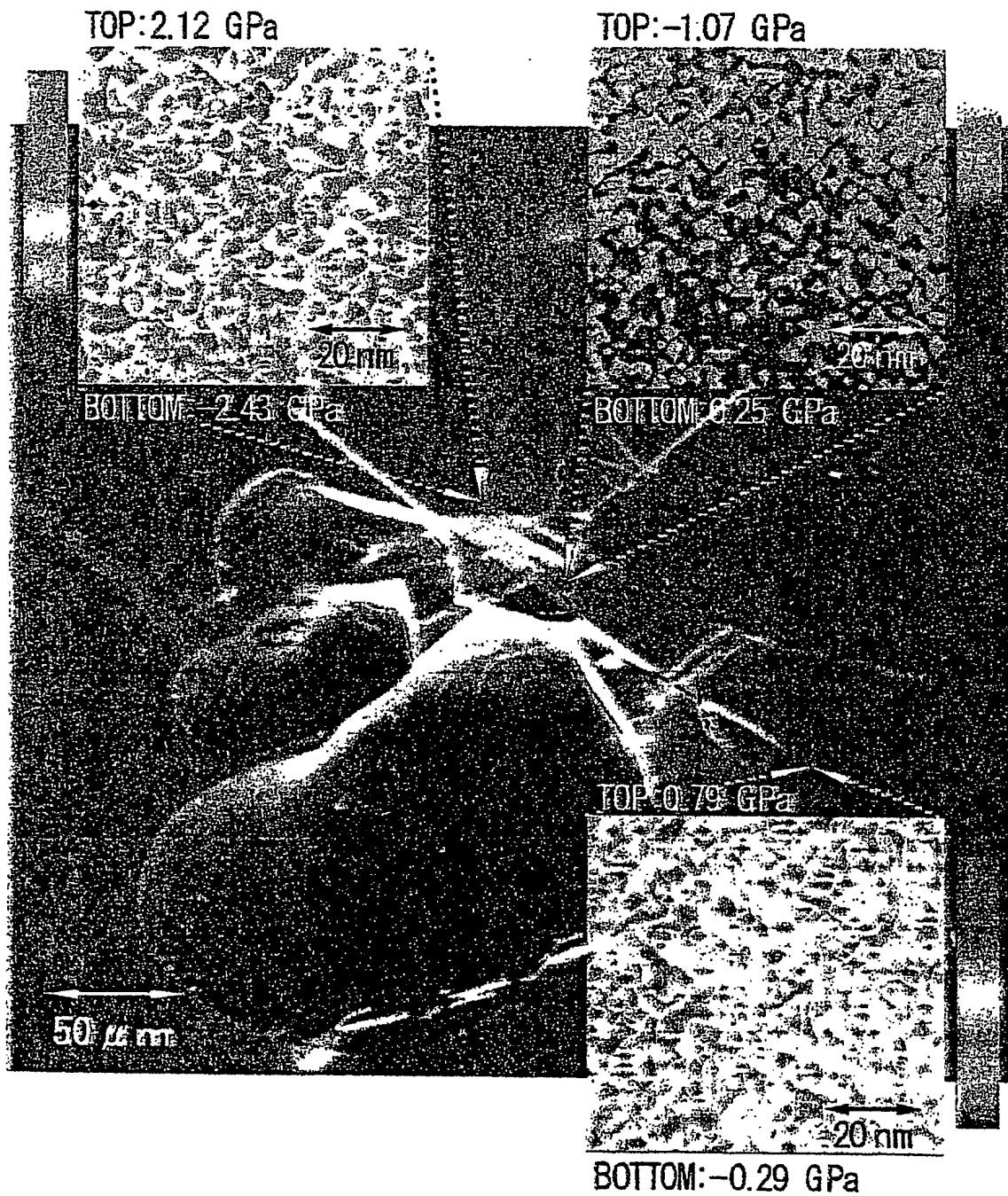


BEST AVAILABLE COPY

【図1・2】



【図13】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来よりも、位置分解能のより高い応力測定方法および応力測定装置を提供する。

【解決手段】 試料に外力をかける外力印加工程と、試料に電子線を照射する照射工程と、上記照射工程により試料から発生する光を分光してスペクトルを得る分光工程と、上記試料に電子線を照射することにより得られる試料スペクトルと、上記外力印加工程により応力が存在している状態の試料に電子線を照射することにより得られる応力印加スペクトルとのスペクトルシフトから応力を求める応力算出工程とを含む方法である。

【選択図】 図1

【書類名】 出願人名義変更届

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002- 70932

【承継人】

【住所又は居所】 京都府京都市西京区川島五反長町 63-3-3-507

【氏名又は名称】 ペツツオッティ ジュセッペ

【承継人代理人】

【識別番号】 100121441

【弁理士】

【氏名又は名称】 西村 竜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 192752

【納付金額】 4,200円

【ブルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-070932
受付番号	50300354669
書類名	出願人名義変更届
担当官	塩原 啓三 2404
作成日	平成15年 4月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月 5日

【承継人】

【識別番号】 503088068

【住所又は居所】 京都府京都市西京区川島五反長町 63-3-3-
507

【氏名又は名称】 ペツツオッティ ジュセッペ

【承継人代理人】

【識別番号】 100121441

【住所又は居所】 京都府京都市左京区下鴨北茶ノ木町 15番地の2

【氏名又は名称】 西村 竜平

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002- 70932

【承継人】

【識別番号】 000155023

【氏名又は名称】 株式会社堀場製作所

【承継人代理人】

【識別番号】 100121441

【弁理士】

【氏名又は名称】 西村 竜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 192752

【納付金額】 4,200円

【ブルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-070932
受付番号	50300370309
書類名	出願人名義変更届
担当官	塩原 啓三 2404
作成日	平成15年 4月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月 7日

【承継人】

【識別番号】 000155023

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

【氏名又は名称】 株式会社堀場製作所

【承継人代理人】

【識別番号】 100121441

【住所又は居所】 京都府京都市左京区下鴨北茶ノ木町15番地の2

【氏名又は名称】 西村 竜平

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団

出願人履歴情報

識別番号 [503088068]

1. 変更年月日 2003年 3月 5日
[変更理由] 新規登録
住 所 京都府京都市西京区川島五反長町 63-3-507
氏 名 ペツツオッティ ジュセッペ

出願人履歴情報

識別番号 [000155023]

1. 変更年月日 1990年 9月 3日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

氏 名 株式会社堀場製作所